На правах рукописи

Некрасов Станислав Юрьевич

ГАЗОВЫЙ ТРАНСПОРТ ГАЛЛИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

Специальность 25.00.09 – геохимия,

геохимические методы поисков полезных ископаемых

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Москва - 2012

Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова (МГУ) на кафедре геохимии геологического факультета

Научный руководитель: кандидат геолого-минералогических наук, доцент **Бычков Андрей Юрьевич**

Официальные оппоненты: **Прокофьев Всеволод Юрьевич,** доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник ИГЕМ РАН (г. Москва)

Плясунов Андрей Валентинович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИЭМ РАН (г. Черноголовка)

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Защита состоится «14» декабря 2012 года в 16:30 часов в аудитории 415 на заседании диссертационного совета Д 501.002.06 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119234, Москва, Ленинские горы, МГУ, корпус «А», геологический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Отдела диссертаций Фундаментальной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27)

Автореферат разослан 12 ноября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Киселева И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Галлий является типичным представителем рассеянных элементов. Для этого элемента не характерно образование собственных минеральных фаз (только редкие находки галлита, германита и других Ga-содержащих минералов), а в природных процессах галлий проявляет себя как сидерофильный, литофильный и халькофильный элемент. Так же галлий характеризуется близкими химическими свойствами с алюминием, что обусловлено сходством строения их атомов, а также близостью их ионных радиусов. Это приводит к тому, что галлий входит в состав многих алюмосиликатов. Содержание галлия в породах в основном контролируется содержанием в них алюминия. В связи с этим, очень показательным в его геохимии критерием является отношение Ga/Al.

Систематическое изучение геохимии галлия было проведено Л.А.Борисенок в 1971 году (Борисенок, 1971). Методом количественного спектрально-эмиссионного анализа была установлена концентрация галлия в различных породах, в том числе гидротермальных рудах и метасоматитах. Так было замечено, что галлий имеет способность накапливаться в надрудных поясах жильно-грейзеновых месторождений. Дальнейшие исследования изотопно-геохимической зональности объектов этого типа на примере Mo-W месторождения Акчатау (Казахстан) позволили установить существенную роль процесса кипения и пространственного разделения фаз гидротермальных флюидов при формировании богатого вольфрамитового оруденения (Бычков и Матвеева, 2008). Таким образом, было показано, что надрудный пояс этого месторождения был образован при взаимодействии конденсатов газовой фазы с вмещающими породами, а промышленное оруденение месторождения связано с жидкой фазой: откипающими термальными растворами. В связи с этим было высказано предположение, что повышенные содержания галлия и, как следствие, значения Ga/Al отношения в метасоматитах надрудного пояса этого месторождения связаны с привносом галлия в эту зону за счет газовой фазы и отсутствием этого для алюминия.

Так же представляется интересным изменение коэффициента распределение галлия между водами термальных источников и сопряженных с ними конденсатами спонтанных газов обнаруженное И.Ю. Николаевой (Николаева, 2009) при систематическом изучении современных гидротермальных систем Камчатки. Эта величина зависит от pH воды источника и имеет локальный максимум близкий к единице. Очевидно, что зависимость коэффициента распределения галлия зависит от форм нахождения этого элемента в жидкой и газовой фазах.

Актуальность исследования заключается в необходимости объяснения причин аномального распределения галлия относительно алюминия – двух элементов, ранее считавшихся чрезвычайно схожими по химическим свойствам, а так же в установлении возможности использования Ga/Al отношения в метасоматически измененных породах для определения генетических особенностей гидротермального флюида. Кроме этого зависимость коэффициента распределения между жидкостью и газом в современных гидротермальных системах дает хорошие предпосылки для экспериментальных исследований.

Актуальность работы определяет цели и задачи, решавшиеся в ходе выполнения работы.

Цель работы. Используя методы экспериментальной геохимии, определить возможность и формы переноса галлия и алюминия в газовой фазе в условиях гидротермального процесса. Произвести сопоставление полученных результатов с природными наблюдениями.

Для этого решались следующие **задачи**:

– изучение растворимости оксидов галлия и алюминия в газовой фазе в системе $Ga_2O_3(Al_2O_3)$-HCl-H_2O при 150 – 400 ºC и давлении до 257 бар.

– определение форм переноса галлия в газовой фазе и расчет их термодинамических характеристик.

– изучение состава метасоматитов и минералов месторождений грейзенового типа Mo-W Акчатау (Казахстан) и Sn-W Иультин (Чукотский АО), определение закономерностей изменения Ga/Al отношения и интерпретация природных данных.

– применение экспериментальных данных для интерпретации распределения галлия между жидкой и газовой фазами современных гидротермальных систем.

Научная новизна. Экспериментальные исследования растворимости оксида галлия в HCl-содержащей газообразной воде при повышенных давлениях раньше не проводились. Неизвестны также формы переноса галлия в газовой фазе в присутствии паров воды. В настоящей работе впервые показано, что галлий может переноситься в газовой фазе, в отличие от алюминия, в условиях гидротермального процесса. Новые экспериментальные данные дают информацию о геохимии галлия в гидротермальном процессе и открывают возможность разделения галлия и алюминия в природных процессах.

Практическая значимость. Предложен геохимический индикатор - Ga/Al отношение в слюдах и кварц-мусковитовых метасоматитах, которое позволяет, совместно с другими индикаторами, выделять зоны конденсации на месторождениях, где происходит кипение и гетерогенизация. Наличие зон конденсации может служить поисковым критерием для выявления богатого вольфрамитового оруденения.

Фактический материал и методы исследования. Большая часть работы была выполнена в лаборатории экспериментальной геохимии МГУ им. М.В. Ломоносова. Ряд экспериментов проводился в Университете МакГилла (Монреаль, Канада). За время работы было поставлено более 150 опытов при пяти изотермах, выполнено более 300 определений галлия в смывных растворах. Методом ICP-MS было исследовано содержание 29 элементов в 83 пробах минералов и метасоматитов месторождений Акчатау и Иультин.

Вклад автора заключался в постановке задачи, проведении всех экспериментальных и аналитических работ, обработке результатов и их интерпретации.

Структура и объем работы. Диссертация объемом 136 страниц состоит из введения, пяти глав, заключения. Список литературы содержит 184 наименований. В работе 28 рисунков, 13 таблиц и 9 приложений.

Апробация работы. По результатам исследования опубликовано 2 статьи в журналах рекомендованных ВАК. Материалы докладывались на Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии – Москва 2007, 2008; XIII Международной конференции Experimental Mineralogy Petrology and Geochemistry– Тулуза (Франция), 2010; XXI молодежной научной конференции, посвященной памяти К.О. Кратца "Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии" - Санкт-Петербург, 2010; XIX Симпозиуме по геохимии изотопов – Москва, 2010; Международной конференции EGU – Вена (Австрия), 2010; 1-м Российско-Швейцарском семинаре "Methods for modelling of geochemical processes: thermodynamic, kinetic and fluid flow approaches"- Москва, 2011; 6-ом международном симпозиуме "Минеральное Разнообразие - исследование и сохранение" – София (Болгария), 2011; XV Международной конференции Goldschmidt– Прага (Чехия), 2011.

Защищаемые положения

1. Проведены опыты по растворимости оксидов галлия и алюминия в газовой фазе в системе $Ga_2O_3(Al_2O_3)$-HCl-H_2O. Впервые установлено, что галлий переносится в газопаровой фазе в условиях, характерных для гидротермального процесса. Растворимость оксида алюминия при тех же параметрах, по меньшей мере, на 3 порядка ниже растворимости оксида галлия. Экспериментальные данные показывают возможность разделения этих элементов в природных процессах.

2. Определены формы переноса галлия в газопаровой фазе в системе Ga_2O_3-HCl-H_2O при температурах 200-400ºC в интервале давления до 257 бар. При низкой летучести HCl в газовой фазе преобладает $Ga(OH)_{3(g)}$, при высокой – $GaOHCl_{2(g)}$. При увеличении давления воды при 350-400ºC наблюдается непропорциональное возрастание растворимости оксида

галлия, которое объясняется процессом гидратации с образованием кластеров $GaOHCl_2*(H_2O)n$, где n=1-7.

3. Выявлено увеличение Ga/Al отношения в метасоматитах надрудного пояса месторождения Акчатау. Экспериментальные данные позволяют объяснить наблюдаемые закономерности переносом галлия в газе при кипении и интенсивном разделении фаз при формировании рудных жил. Отношение Ga/Al в кварц-мусковитовом грейзене может быть использовано в качестве критерия богатого вольфрамитового оруденения и выявления зон конденсации.

Благодарности

Автор выражает признательность своему научному руководителю, А.Ю.Бычкову за помощь в проведении работы на всех ее этапах, А.А. Мигдисову за содействие в интерпретации полученных результатов, Ю.В. Алехину за полезное обсуждение экспериментальных данных, точные замечания и рекомендации, A.E. (Willy) Williams-Jones за комплексное обсуждение фактического материала работы. Автор благодарит С.С.Матвееву и Т.М.Сущевскую за предоставленные образцы и обсуждение результатов, В.В.Пухова, И.Ю.Николаеву, Я.В. Бычкову, Д.А Бычкова, Т.В. Шестакову за помощь в освоении и проведении аналитических исследований в ходе выполнения работы; А.Е. Самсонова за техническую поддержку на всех этапах работы; Д.А. Ксенофонтова (Седой) за неоценимую помощь в кристаллографических определениях получаемых фаз, а также всех тех, кто содействовал выполнению работы. Исследования были выполнены при финансовой поддержке РФФИ (12-05-00957, 10-05-00670, 10-05-00320).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Геохимия галлия и формы его переноса в гидротермальном процессе

В первой главе приводится обсуждение геохимии галлия в различных природных системах, подробно рассматриваются термодинамические свойства известных комплексных соединений и газовых частиц этого элемента в сравнении с алюминием. Особое внимание уделяется различиям химических свойств галлия и алюминия. В частности из имеющейся в литературе информации о газовых галогенидах этих металлов приводятся расчеты констант гидролиза, которые указывают на существенно большую мобильность в газе Ga относительно Al (рис. 1).

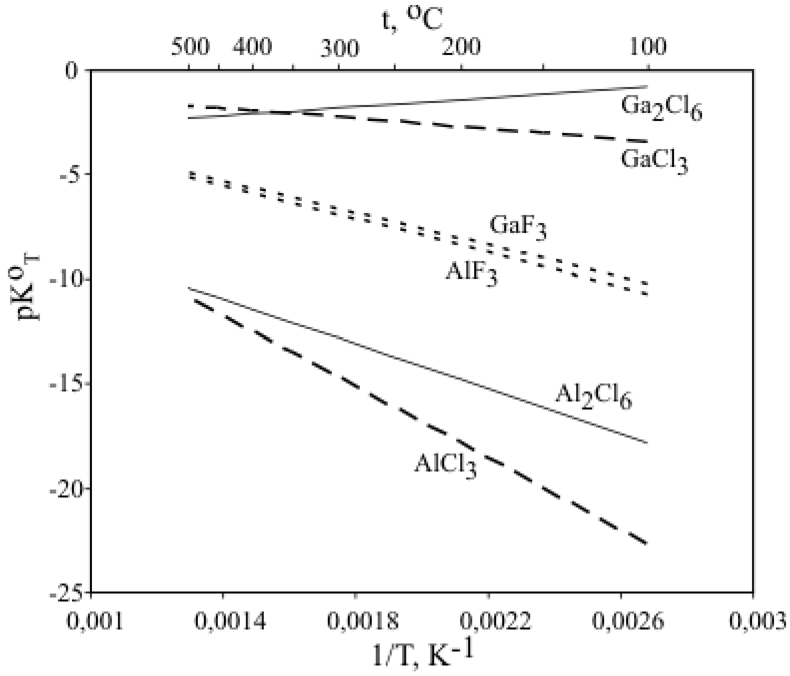


Рис. 1. Зависимость константы гидролиза галогенидных форм переноса галлия и алюминия в газовой фазе от температуры. Термодинамические свойства частиц взяты из базы данных ИВТАНТЕРМО. Расчет проведен по реакциям вида:

$MГ_{3(g)} + 1{,}5\ H_2O_{(g)} = 0{,}5\ M_2O_{3(s)} + 3\ HГ_{(g)}$, для мономерных частиц и

$0{,}5\ M_2Г_{6(g)} + 1{,}5\ H_2O_{(g)} = 0{,}5M_2O_{3(s)} + 3\ HГ_{(g)}$, для димерных молекул.

На основании изложенного материала делаются выводы, предопределяющие цели и задачи исследования:

1. Исследование распределения галлия в природных системах позволило выявить его значительную склонность к рассеянию в минералах алюминия, железа, цинка и др., и его неспособность (за редкими исключениями) к образованию собственных минеральных фаз. Этот эффект является отражением не только большой степени изоморфизма галлия в минералах элементов спутников (близости ионных радиусов), но и схожими химическими свойствами этих элементов. Таким образом, для всего разнообразия гидротермальных систем двойственность характера распределения галлия можно охарактеризовать условным определением его как литофильного или халькофильного элемента, в зависимости от минерала - накопителя (полевые шпаты, слюды или сульфиды соответственно).

2. Однако и в пределах одного гидротермального процесса (напрмер, грейзенового), где связь между Ga и Al – очевидна, пути их миграции могут различаться. Причиной этого являются различия в формах переноса этих элементов, особенно остро проявляющиеся при изменении макро параметров системы (P,T). Хотя для форм переноса в плотных водных растворах различия в устойчивости комплексных соединений и констант гидролиза галлия и алюминия проявлены относительно слабо – это может оказывать влияние на характер распределения этих элементов. Однако в большей степени разница в константах гидролиза газообразных хлоридов этих металлов, которая демонстрирует существенно большую устойчивость хлорида галлия в присутствии паров воды, чем для алюминия, может приводить к значительному накоплению Ga относительно Al особенно в кипящих гидротермальных системах, где достигалось или достигается пространственное

разделение фаз. В соответствии с этим и отсутствием в литературе оценок констант гидролиза газообразных хлоридов галлия и алюминия в условиях гидротермального процесса для анализа природных систем необходимо изучить этот вопрос экспериментально.

<u>Глава 2. Методы экспериментального исследования</u>

В этом разделе приведены методы и подходы применные в данной работе. Наибольшее внимание уделено методике автоклавных экспериментов по изучению газовых равновесий, в которых в некотором приближении были воспроизведены условия гидротермального процесса. Кроме этого приводятся аналитические методы определения содержаний химических элементов в экспериментальных растворах и горных породах, использаванные и освоенные автором: колориметрические (для Ga и Al), ICP-MS.

Для изучения форм переноса галлия в условиях гидротермального процесса были проведены опыты по исследованию растворимости β-Ga_2O_3 в HCl-содержащем водяном пару в интервале температур 150 - 400 ºC и давлениях до 257 бар. Для опытов использовались титановые автоклавы разных систем и объемов (35-100 $см^3$), использовались следующие вещества: H_2O дважды дистиллированная, HCl концентрированная марки ОСЧ разведенная в разных концентрациях, β - Ga_2O_3 – (99,99%), прокаленный.

При постановке опыта во внутренний объем автоклава вводилось разное количество растворов соляной кислоты необходимое для полного перехода жидкости в пар определяемое по уравнению состояния чистой воды (Kestin et al., 1984), так, задавая различные количества воды и HCl, удавалось независимо варьировать их парциальными давлениями. После этого в автоклав помещалась открытая ампула с оксидом галлия. Затем автоклавы обтюрировались, взвешивались и помещались в нагретую до необходимой температуры печь - воздушный термостат СНОЛ-3,5 с точностью задания температуры ±1^{o}C. Продолжительность опытов составляла 2-7 суток. Как показала кинетическая серия, за это время в автоклавах устанавливается равновесие. Закалка автоклавов осуществлялась путем погружения их в холодную проточную воду и занимала около 20 минут. После охлаждения до комнатной температуры автоклавы открывались и разгружались. В закалочных растворах определялось количество вещества перенесенного в ходе опыта.

Состав твердой фазы, используемой в опытах, контролировался рентгенофазовым анализом. Сравнение ее рентгенограмм до и после опытов показало отсутствие ее изменений, и однозначно определяется, как моноклинная модификация оксида галлия (β-Ga_2O_3). По приведенной методике были выполнены аналогичные опыты с θ-Al_2O_3.

Глава 3. Результаты экспериментального исследования

(Перенос галлия и алюминия в газовой фазе, обоснование 1-го защищаемого положения)

Галлий

Парциальные давления соединений Ga, HCl и H_2O были рассчитаны по их количествам в газовой смеси и объемам автоклавов. Количество перенесенного в ходе опыта галлия определялось по его концентрации в смывных растворах. Массы хлористого водорода и воды задавались при постановке опыта. Ввиду малых концентраций галлия в газе давление этого компонента было рассчитано по идеальному газовому закону в предположении его нахождения в виде молекулы с одним атомом Ga. Летучесть HCl. рассчитывалась по уравнению состояния Пенга-Робинсона-Стрижек-Вера PRSV EoS (Stryjek and Vera, 1986). Парциальное давление и летучеть H_2O в опыте определялись по уравнению состояния воды (Kestin et al., 1984).

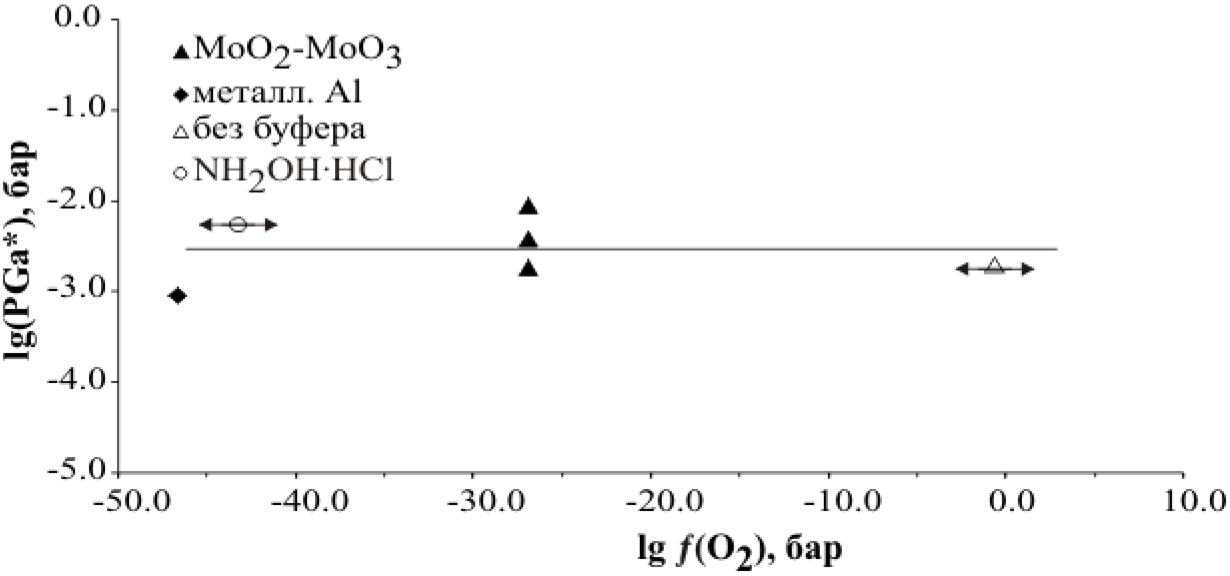
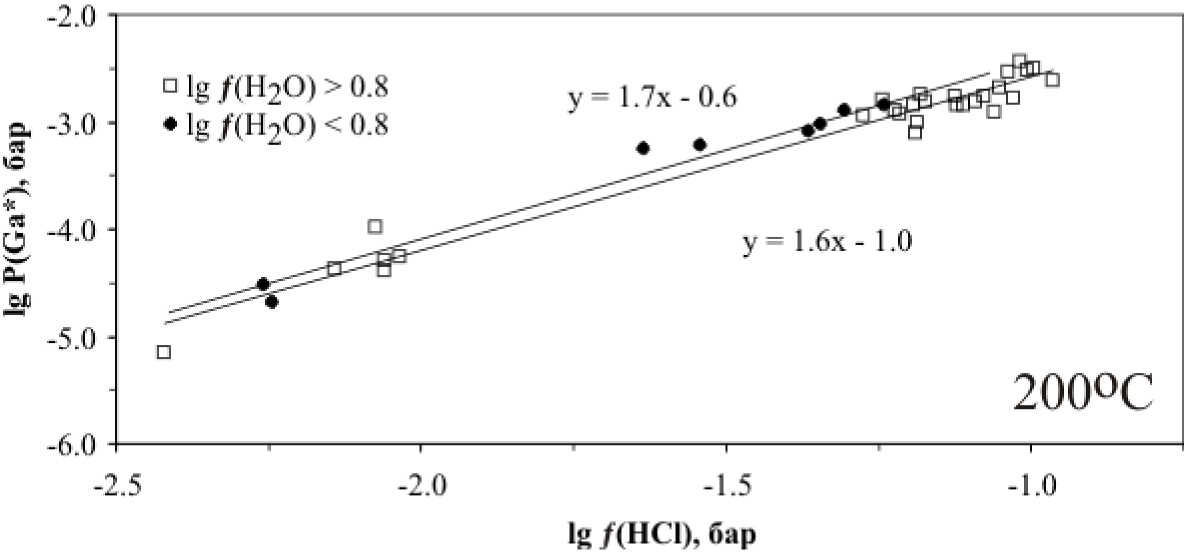


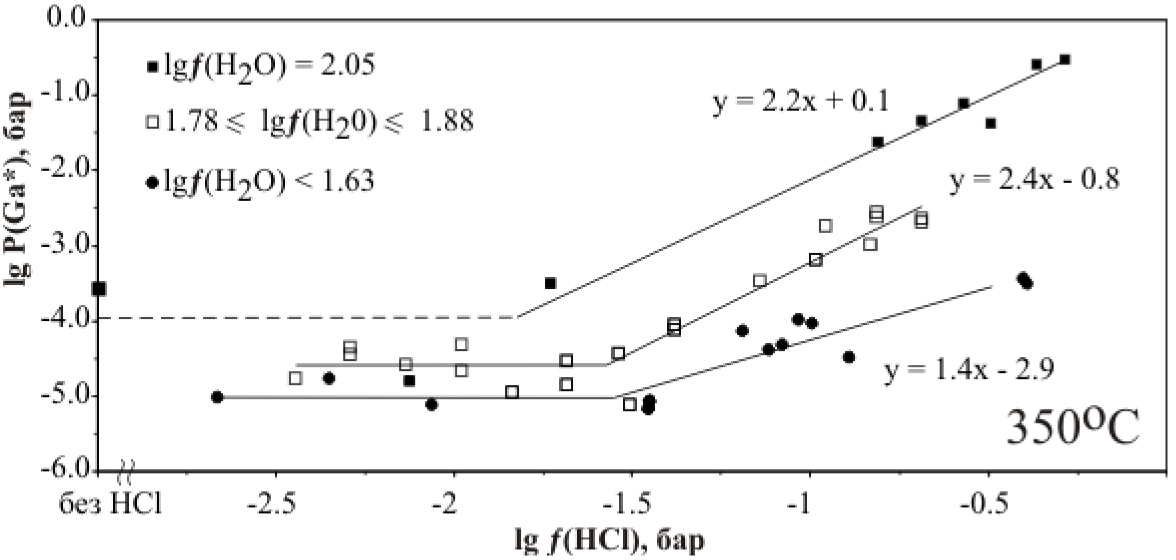
Рис. 2. Зависимость растворимости β-Ga_2O_3, выраженная как парциальное давление галлия (P^*_{Ga}) от летучести кислорода при 200 °С, $P(H_2O)$ = 8.5 бар и lg f(HCl) = -1.18.

Результаты опытов по растворимость оксида галлия при 200°С, 8.5 бар и переменной фугитивности кислорода приведены на рисуне 2. Как видно из графика растворимость β-Ga_2O_3 не зависит от окислительно-восстановительного состояния системы, и контроль этого параметра в остальных опытах не производился. Зависимости переноса галлия в газовой фазе от фугитивности хлористого водорода показаны на рисунке 3. Как видно из графиков, при высоких значениях летучести HCl растворимость оксида галлия линейно возрастает с увеличением lg$f$(HCl), и тангенс угла наклона этой зависимости может быть оценен как 2. При низких фугитивностях HCl эта зависимость исчезает, и растворимость

а)



б)



в)

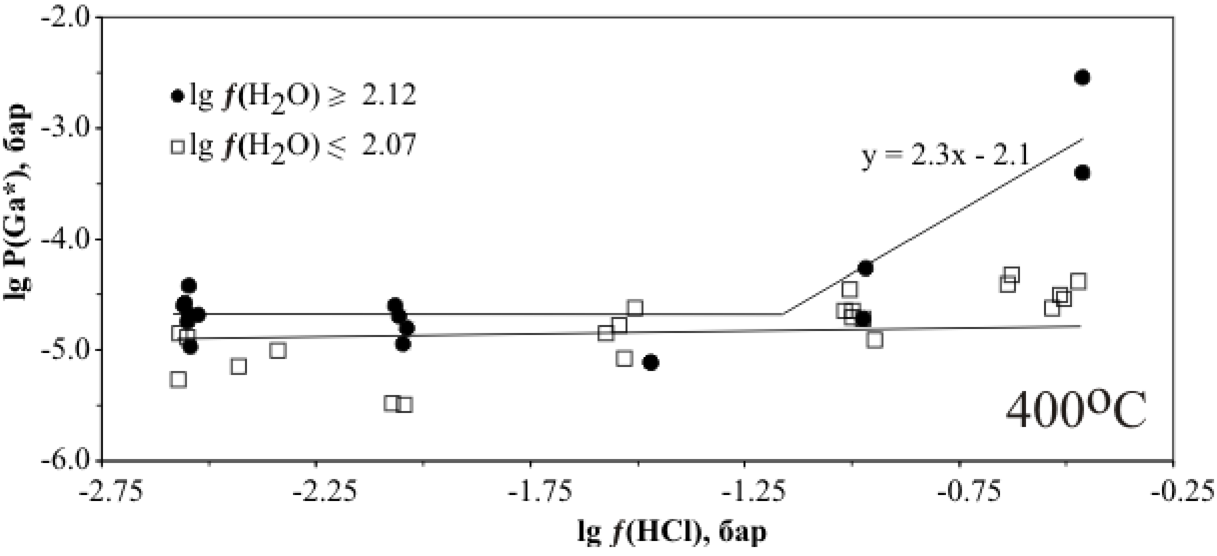


Рис. 3. Зависимость переноса галлия в газовой фазе от летучести HCl.

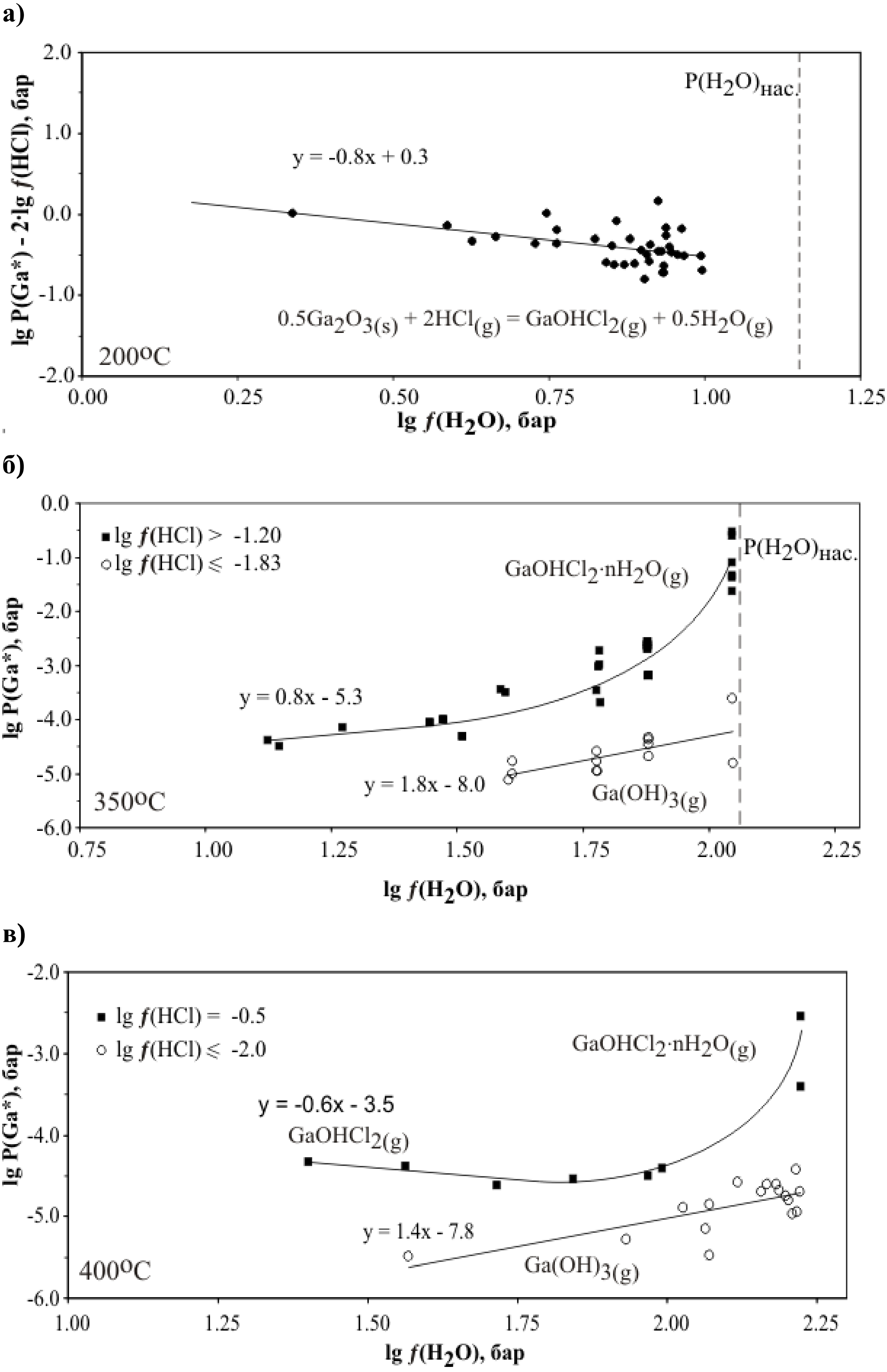


Рис. 4. Зависимость переноса галлия в газовой фазе от летучести H_2O.

β-Ga_2O_3 не зависит от f(HCl). При разных температурах этот эффект (изменение наклона) проявляется при различных параметрах опытов. При 200°C во всем исследованном интервале f(HCl) при увеличении последнего парциальное давление доминирующих форм галлия возрастает. В опытах при 350°C проявляются оба тренда: при lg$f$(HCl) < -1.5 растворимость оксида не зависит от f(HCl), но при более высоких значениях летучести хлористого водорода растворимость растет с увеличением f(HCl). При 400°C положительная зависимость переноса галлия наблюдается только при самых высоких значениях f(HCl), в остальных случаях растворимость оксида галлия не зависит от летучести HCl.

Зависимость растворимости оксида галлия, как функция от летучести воды представлена на рисунке 4. Ввиду того, что при 200 °C мы наблюдали только один вид зависимости от f(HCl), данные на графике 4 а нормированы на давление хлористого водорода. При более высоких температурах данные не нормировались, так как в этих опытах наблюдалось два разных вида зависимости переноса галлия от lg$f$(HCl). При 200°C (рис. 4 а) растворимость оксида галлия отрицательно зависит от летучести воды, и тангенс угла наклона меняется от -0.5 до -0.8. При высоких температурах и низких летучестях HCl (рис. 4 б, в) парциальное давление газовых форм галлия возрастает с увеличением летучести H_2O, а тангенс угла наклона тяготеет к 1.5. В то же время при высоких значениях фугитивности хлористого водорода зависимость переноса галлия имеет два разных тренда, которые при разных температурах проявляются при различных параметрах. Растворимость оксида галлия при 350 °C нелинейно возрастает с увеличением летучести воды. При 400 °C наблюдается два тренда: при низких значениях фугитивности воды (lg $f(H_2O)$ < 1.85) растворимость β-Ga_2O_3 уменьшается с увеличением $f(H_2O)$, в то время как при высоких летучестях воды эта зависимость сменяется нелинейным ростом растворимости с увеличением значений $f(H_2O)$. Данные, полученные при других температурах, но не показанные на графиках, так же отвечают обнаруженным зависимостям.

Алюминий

Опыты по исследованию растворимости θ-Al_2O_3 в HCl-содержащих парах воды проводились по тем же методикам и при тех же параметрах $f(H_2O)$ и f(HCl), что и для галлия при 200 °C и 350 °C. Алюминий в экспериментальных растворах определялся калориметрическим методом, для всех опытов содержание алюминия оказалось ниже предела обнаружениях, т.е. меньше 0.0025 мкг/мл объема газа, в то время как для галлия при тех же условиях концентрации составляют десятки мкг/мл. Это означает разницу как минимум в три порядка в их мобильности в газовой фазе при параметрах исследования.

Возможно, это связано с различным сродством алюминия и галлия к хлору. Как было показано, гидролиз хлоридов алюминия в газовой фазе происходит в большей степени, чем для аналогичных соединений галлия.

Глава 4. Формы переноса галлия в газовой фазе в условиях гидротермального процесса

(Обоснование 2-го защищаемого положения)

Исследование влияния различных восстановительных условий на растворимость оксида галлия в присутствии паров воды показали независимость переноса галлия от фугитивности кислорода (рис 2) Таким образом, галлий не меняет своего валентного состояния в ходе опыта. В ином случае, если бы галлий переходил в низкие валентные состояния, растворимость β-Ga_2O_3 зависела бы от летучести кислорода. Для примера можно привести реакцию образования дихлорида галлия: $0.5Ga_2O_{3(s)} + 2HCl_{(g)} = GaCl_{2(g)} + H_2O_{(g)} + 0.25O_{2(g)}$, где его валентное состояние 2. Как видно на рисунке 2 значения $f(O_2)$ в опытах варьировались в широком диапазоне, и изменение этой величины на 30-40 порядков, как следует из реакции, должно было бы вызвать существенное изменение растворимости, однако этого не происходило. Переход галлия в другие низкие валентные состояния (1 и 0) должны были бы вызвать еще более сильную зависимость от летучести кислорода. Это конечно же не означает, что низковалентных форм галлия в газе не существует, однако показывает, что они весьма неустойчивы в присутствии паров воды и основное валентное состояние галлия в условиях гидротермального процесса Ga(III).

Два разных типа зависимости растворимости β-Ga_2O_3 от летучести HCl, замеченные в опытах (рис 3), показывают присутствие по меньшей мере двух форм переноса галлия с разной стехиометрией. При высоких значениях f(HCl) (и любые f(HCl) при 200 °C) зависимость растворимости оксида галлия предполагает форму переноса содержащую хлор, и принимая в расчет, что тангенс угла наклона этой зависимости может быть аппроксимирован как 2, соотношение Ga:Cl равно 1:2. Учитывая, что исследуемая система содержит только O, H, Cl, а галлий не меняет валентного состояния, мы предполагаем форму переноса этого элемента $GaOHCl_2$:

$$0.5Ga_2O_{3(s)} + 2HCl_{(g)} = GaOHCl_{2(g)} + 0.5H_2O_{(g)} \quad (1)$$

Отсутствие зависимости растворимости оксида галлия от f(HCl) при 350°C и lg$f$(HCl) < -1.5 и такой же эффект при 400°C и lg$f$(HCl) < -1 предполагает, что при этих условиях преобладающая форма переноса галлия не содержит хлор. И реакции растворимости могут иметь следующий вид:

$$0.5Ga_2O_{3(s)} + 1.5H_2O_{(g)} = Ga(OH)_{3(g)} \quad (2)$$

$$0.5Ga_2O_{3(s)} + 0.5H_2O_{(g)} = GaOOH_{(g)} \quad (3)$$

Кроме этих реакций эффект переноса галлия в опытах не зависящий от f(HCl) могло вызвать простое испарение оксида галлия. Однако, как было показано в главе 1 в условиях наших опытов, растворимость, определяемая этим процессом, ниже наблюденной более чем на 10 порядков P(Ga).

Частицы $Ga(OH)_{3(g)}$ и $GaOOH_{(g)}$ ранее не были описаны в литературе, но предполагать их существование в газовой фазе вполне логично, следуя тому, что соединения аналогичной стехиометрии типичны для твердого и растворенного состояния галлия (Benezeth, Diakonov, et al., 1997). Кроме этого образование соединения галлия с OH^- группой в газе выше 800 ºС было определено транспирационным (Stanislowski et al., 2005) и спектроскопическим (Macrae and Downs, 2004) методами. Уточнение стехиометрии частицы возможно через рассмотрение зависимости переноса галлия от летучести H_2O. Как следует из реакций (2) и (3) зависимость растворимости оксида галлия от $f(H_2O)$ в логарифмических координатах должны иметь тангенсы углов наклона для образования частиц $Ga(OH)_{3(g)}$ и $GaOOH_{(g)}$ 1,5 и 0,5 соответственно. Как следует из графиков (рис. 4 б, в) наклон этой зависимости тяготеет к 1,5. Поэтому мы заключаем, что преобладающая форма переноса галлия при 350 и 400 °С и низких значениях f(HCl) - $Ga(OH)_{3(g)}$.

При 200 °С и серии экспериментов при низких летучестях воды при 400 °С зависимость от фугитивности H_2O, наблюденная при высоких f(HCl), аппроксимируется наклоном (-0,5), что предполагает реакцию растворения (1). В то же время при 350 °С и экспериментах, проведенных при высоких $f(H_2O)$ и 400 °С, отрицательный наклон сменяется нелинейным возрастанием растворимости оксида галлия с увеличением летучести воды (рис. 4 б, в). Теоретически такой эффект мог быть вызван процессом гидратации и образованием газовых кластеров включающих молекулы H_2O и $GaOHCl_{2(g)}$. Гидратация хлоридных и оксихлоридных газовых частиц металлов при давлениях воды близ насыщенного пара хорошо известна для NaCl (Galobardes et al., 1981; Bischoff et al., 1986; Pitzer and Pabalan, 1986; Alekhin and Vakulenko, 1988; Armellini and Tester, 1993), CuCl (Archibald et al., 2002; Shang et al., 2007), AuCl (Archibald et al., 2001), AgCl (Migdisov et al., 1999), $SnOCl_2$ (Migdisov and Williams-Jones, 2005). Однако, в контрасте с этими системами, которые характеризуются преобладанием гидратированных частиц над их негидратированными аналогами, $GaOHCl_2$ является достаточно летучим компонентом, и процесс гидратации проявлен в меньшей степени, чем для CuCl, AuCl, AgCl, $SnOCl_2$, MoO_3 и тем более для NaCl. Таким образом, перенос галлия в водяном пару за счет гидратированных частиц начинает играть роль только при высоких давлениях воды. При 200 °С летучесть воды не достаточна для образования этих кластеров и негидратированный $GaOHCl_2$ преобладает. В экспериментах при 350°C летучесть воды гораздо выше и поэтому преобладающей формой галлия становится $GaOHCl_2(H_2O)n$:

$$0.5Ga_2O_{3(s)} + 2HCl_{(g)} + (n\text{-}0.5)H_2O_{(g)} = GaOHCl_2(H_2O)n_{(g)} \quad (4)$$

Как было отмечено в работе (Migdisov and Williams-Jones, 2012) стабильность подобных кластеров снижается с температурой и уже при 400°C можно увидеть два поля преобладания: негидратированного $GaOHCl_2$ ($\lg f(H_2O) < 1.84$), где растворимость оксида галлия отрицательно коррелирует с летучестью воды, и гидратированного $GaOHCl_2(H_2O)n$, где растворимость возрастает нелинейно с увеличением $f(H_2O)$.

Необходимо отметить, что для частицы $Ga(OH)_{3(g)}$, определенной при низких летучестях HCl, процесса гидратации не было замечено. Аналогичный эффект был обнаружен для $As(OH)_{3(g)}$ (Pokrovski et al., 2002). Однако, мы не исключаем, что при высоких температурах и соответственно давлениях воды и для этой частицы проявится эффект гидратации, как это было обнаружено для системы MoO_3-H_2O (Rempel et al., 2006) Константы образования $GaOHCl_{2(g)}$ и $Ga(OH)_{3(g)}$ были определены из экспериментальных данных по уравнениям 5, 6 и приведены в таблице 1. Так как стабильность $Ga(OH)_{3(g)}$ при температурах ниже 350 °C слишком мала для определения константы методом растворимости, значения были определены методом экстраполяции в предположении линейной корреляции lg Kt $Ga(OH)_{3(g)}$ и 1/T, K и приведены в скобках для 200 и 150 °C.

$$\lg K_1 = \lg P(Ga_{сумм}) + 0.5\cdot\lg f(H_2O) - 2\cdot\lg f(HCl) \quad (5)$$

$$\lg K_2 = \lg P(Ga_{сумм}) - 1.5\cdot\lg f(H_2O) \quad (6)$$

Табл. 1. Константы образования $GaOHCl_{2(g)}$ и $Ga(OH)_{3(g)}$ (реакции 1 и 3 соответственно) определенные из экспериментальных данных. В скобках приведены экстраполяционные значения в предположении линейной корреляции lg Kt $Ga(OH)_{3(g)}$ и 1/T, K.

t ºC	lg K_t $GaOHCl_{2(g)}$ $0.5Ga_2O_{3(s)} + 2HCl_{(g)} = GaOHCl_{2(g)} + 0.5H_2O_{(g)}$	lg K_t $Ga(OH)_{3(g)}$ $0.5Ga_2O_{3(s)} + 1.5H_2O_{(g)} = Ga(OH)_{3(g)}$
150	-0.32 ± 0.29	(-6.24)
200	0.03 ± 0.20	(-6.72)
350	-	-7.70 ± 0.30
400	-2.59 ± 0.15	-7.93 ± 0.30

Процесс гидратации $GaOHCl_2$ был описан по методу предложенному А.А. Мигдисовым (Migdisov and Williams-Jones, 2012) для AgCl и AuCl. Следуя этой модели, было предположено, что количество молекул воды образующих кластеры $GaOHCl_2(H_2O)n$ (где n – число гидратации) монотонно возрастает с увеличением фугитивности воды. Через реакцию образования этих комплексов (4) можно записать уравнение константы:

$$\lg K_4 = \lg P(Ga_{сумм}) - 2\cdot\lg f(HCl) - (n\text{-}0.5)\cdot\lg f(H_2O) \quad (7)$$

или преобразовав, получить:

$$\lg P(Ga_{сумм}) - 2\cdot\lg f(HCl) = (n\text{-}0.5)\cdot\lg f(H_2O) + \lg K_4$$

Таким образом, мы нормализовали наши данные на летучесть lg$f$(HCl) = 1 (в левой части уравнения) и получили функцию растворимости оксида галлия от летучести воды вида: y = a·x + b, где a = n-0.5. Следуя пониманию того, что n – монотонно возрастающая функция от $f(H_2O)$, возможно предположить функцию вида: $Y = A + B \cdot X^C$, где A, B, C – подбираемые параметры, $Y = \lg P (Ga_{сумм}) - 2 \cdot \lg f(HCl)$ и $X = \lg f(H_2O)$.

По экспериментальным данным, полученным при 350 и 400 ºC, где наблюдалось нелинейное возрастание растворимости оксида галлия с увеличением летучести воды, были подобраны коэффициенты A, B, C. Тангенс угла наклона касательной к этой функции равен производной функции Y(X). Было предположено, что значения летучести воды, при которых производная функции, равная n- 0.5 (где n – целое число), отвечают преобладающему кластеру с гидратным числом n. Константы образования этих частиц были рассчитаны для каждого кластера по уравнению (7) и приведены в таблице 2.

Необходимо отметить, что константы полученные таким образом являются предварительными и требуют более детального рассмотрения.

Табл. 2. Константы стабильности гидратированных частиц $GaOHCl_2 \cdot (H_2O)n_{(g)}$

lg K_t $GaOHCl_2 \cdot (H_2O)n_{(g)}$ $0.5Ga_2O_{3(s)} + 2HCl_{(g)} + (n\text{-}0.5)H_2O_{(g)} = GaOHCl_2(H_2O)n_{(g)}$							
n	1	2	3	4	5	6	7
350 ºC	-2.95	-6.40	-9.00	-10.70	-11.90	-12.80	-13.38
400 ºC	-	-	-10.10	-13.60	-14.90	-15.70	-16.20

Глава 5. Геохимия галлия в условиях гидротермального процесса

(обоснование 3-го защищаемого положения)

Для сопоставления результатов, полученных в экпериментальной части работы, были изучены закономерности распределения галлия относительно алюминия на месторождениях грейзенового типа Mo-W Акчатау (Казахстан) и Sn-W Иультин (Чукотский АО).

Акчатау. Жильно-грейзеновое молибден-вольфрамовое месторождение Акчатау расположено в Центральном Казахстане. Оруденение пространственно и генетически связано с позднепермским Акчатауским гранитным плутоном и локализовано в его купольной части. Характерными чертами грейзенизирующих флюидов месторождения являются высокая соленость (до 70 мас. % NaCl) и гетерогенность (Бычков и Матвеева, 2008). Месторождение сформировано магматогенными флюидами. Воздействие экзогенных вод проявилось на поздних стадиях формирования рудных тел (Спасенных и др., 2005). Грейзеновый процесс происходил в интервале температур 500-350°C. Основные запасы вольфрамитовой руды заключены в крупных рудно-метасоматических телах, которые контролируются протяженными крутопадающими трещинами, гидродинамически связанными с трещинными структурами в породах кровли (Коротаев и др., 1994). Рудные тела обладают хорошо выраженной горизонтальной и вертикальной зональностью типа «языка пламени». В них выделяются подрудный, рудный и надрудный пояса. Примером таких рудных тел является жила 14, вертикальный размах которой достигает 500 м, ее мощность увеличивается вверх по разрезу от 2-3 до 50 м. На основании результатов, полученных крио и термометрическими методами изучения флюидных включений, а также из определений изотопного состава углекислоты включений и содержания рудных компонентов в метасоматитах жилы в работе Бычкова и Матвеевой (2008) было установлено интенсивное разделение флюидных фаз. Этот вывод согласуется с предложенной авторами геолого-геохимической моделью образования крупных жильных тел месторождения. На ее основании можно описать различное распределение галлия относительно алюминия в породах жилы. Поступающий в трещинное пространство магматогенный флюид становится неравновесным с вмещающими породами вследствие изменения P, T параметров и выщелачивает из гранитов Ga и Al, что сказывается на уменьшении Ga/Al отношения до $\sim 0{,}5\cdot 10^{-4}$ в кварц-топазовом грейзене и его увеличении до $\sim 3{,}5\cdot 10^{-4}$ в кварц-мусковитовой зоне, а затем и в грейзенизированном граните ($\sim 3\cdot 10^{-4}$) на уровне подрудного и рудного поясов по сравнению с неизмененными породами ($1{,}9\cdot 10^{-4}$, рис. 5). Вскипание гидротермальных растворов за счет резкого снижения давления вызывает пространственное разделение фаз флюида вследствие их различной плотности. При этом происходит процесс изотопного фракционирования углерода углекислоты, жидкая фаза обедняется изотопом ^{13}C (рис. 5 б). Из-за различной мобильности галлия и алюминия в газовой фазе в условиях гидротермального процесса конденсат газовой фазы обогащается галлием и формирует метасоматиты надрудного пояса, где отмечаются повышенные значения Ga/Al отношения (до $\sim 7{,}8\ 10^{-4}$). Интенсивность флюидного потока, поступающего в трещину, ограничивается самым узким участком трещиной зоны. Как только этот участок залечивается кварцем и прекращается поступление раствора снизу, заполнение объема происходит сверху смесью конденсата газовой фазы и экзогенных вод. Эти растворы проникают вплоть до подрудного горизонта, как было показано при изучении изотопного состава кислорода из кварцев (Спасенных и др., 2005). При взаимодействии фильтрующихся вниз растворов с метасоматитами, образуются минералы, обогащенные галлием, что можно видеть по повышенным значениям Ga/Al отношения на верхних уровнях кварц-топазового и кварцевого грейзенов. В нижней части рудного пояса расположены мусковитизированные пегматоидные стяжения (рис. 5 в-3). В результате метасоматических изменений, производимых опускающимися растворами, микроклин замещается мелкозернистым кварц-мусковитовым грейзеном, Ga/Al отношение которого ($9,8 \cdot 10^{-4}$) близко к таковому в надрудном поясе. Дальнейшее поступление раствора вызывает частичную перекристаллизацию мусковита с образованием крупночешуйчатых сростков. При этом Ga/Al отношение в мусковите увеличивается до $16,5 \cdot 10^{-4}$. Это доказывает, что конденсаты газовой фазы опускались до границы подрудного и рудного поясов.

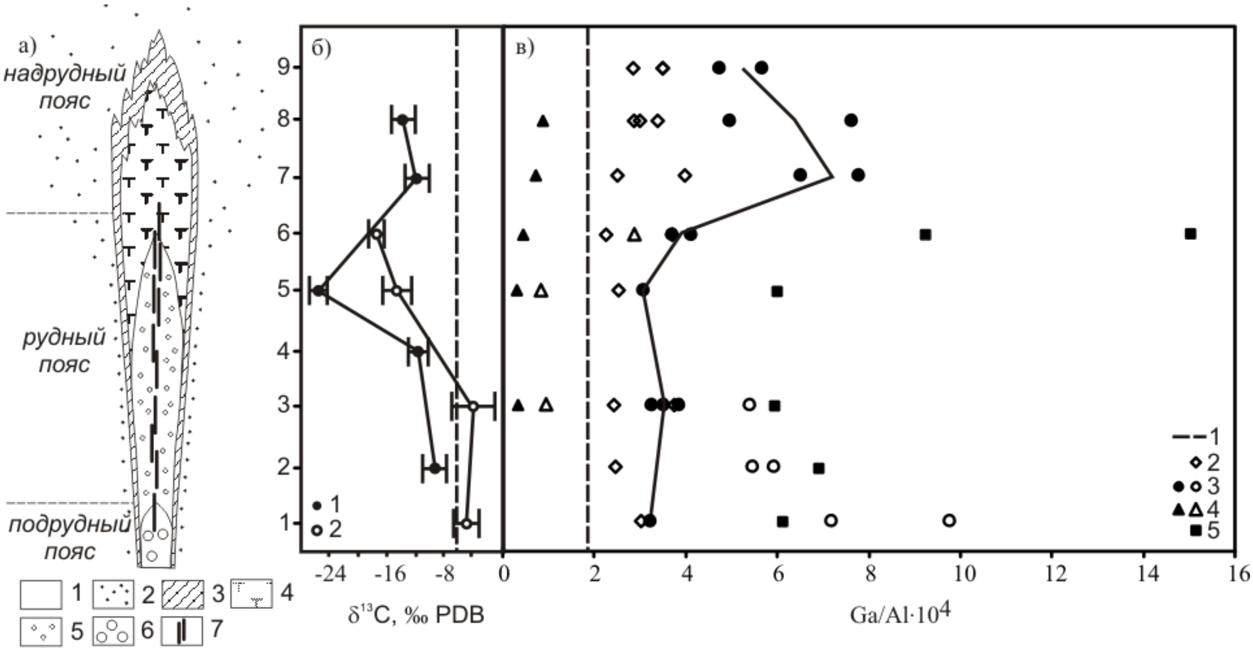


Рис. 5. Распределение галлия относительно алюминия в мусковитах и метасоматитах жилы 14 месторождения Акчатау. а – схема метасоматической зональности 1 — вмещающие граниты; 2 — грейзенизированные граниты; 3—6 -грейзены: 3 — Qtz-Mus; 4 — Qtz-Top, 5 — Qtz плотные; 6 —Qtz пористые; 7 — жила выполнения; б- изотопный состав углерода углекислоты флюидных включений в кварце по данным (Бычков и Матвеева, 2008): 1 — внутренней зоны колонки; 2 — жила выполнения; в - Ga/Al отношение в метасоматитах: 1 – неизмененный гранит (для б и в), 2 — грейзенизированный гранит, 3 – Qtz-Mus грейзен, 4 – Qtz-Top грейзен (пустые точки 3 и 4 для вторично измененных пород), 5 – Qtz грейзен.

Так же распределение галлия и других компонентов в пределах месторождения Акчатау было изучено в метасоматитах жилы 220-221. Это жильное тело является практически безрудным, метасоматические изменения здесь проявлены в меньшей степени: отсутствует Qtz-Top зона, а Ms-Qtz грейзен развит только в верхних частях жилы, его мощность не превышает нескольких сантиметров, мощность грейзенизированного гранита составляет до 5-10 м, вертикальный размах жилы не превышает 90-100м, а мощность достигает 20 м. Распределение химических элементов в метасоматитах вверх по вертикальному разрезу жилы так же немного отличается от жилы 14. Измеренные содержания большинства элементов (Al, Fe, Be, Rb, Sr, Y, Nb, Sc, Ga) имеют большие значения в граните с контакта жилы, чем в кварцевом грейзене.

Содержания рудных элементов характерных для этого типа месторождений (Sn, W, Mo) в целом одинаковы для гранитов и кварцевого грейзена с редким и резким возрастанием содержаний Sn и W в кварцевом грейзене, исключение составляет молибден, концентрация которого возрастает с 20 до 2000 ppm (г/т) к верхним уровням жилы. Распределение РЗЭ в породах жилы схоже с таковым для гранитов Акчатау, с преобладанием легких над тяжелыми и наличием минимума для Eu. Содержания легких РЗЭ (с La по Dy) в кварцевых грейзенах больше, чем в гранитах, исключение составляет Eu, для которого, как и для тяжелых РЗЭ (с Ho по Lu), наблюдается обратная ситуация.

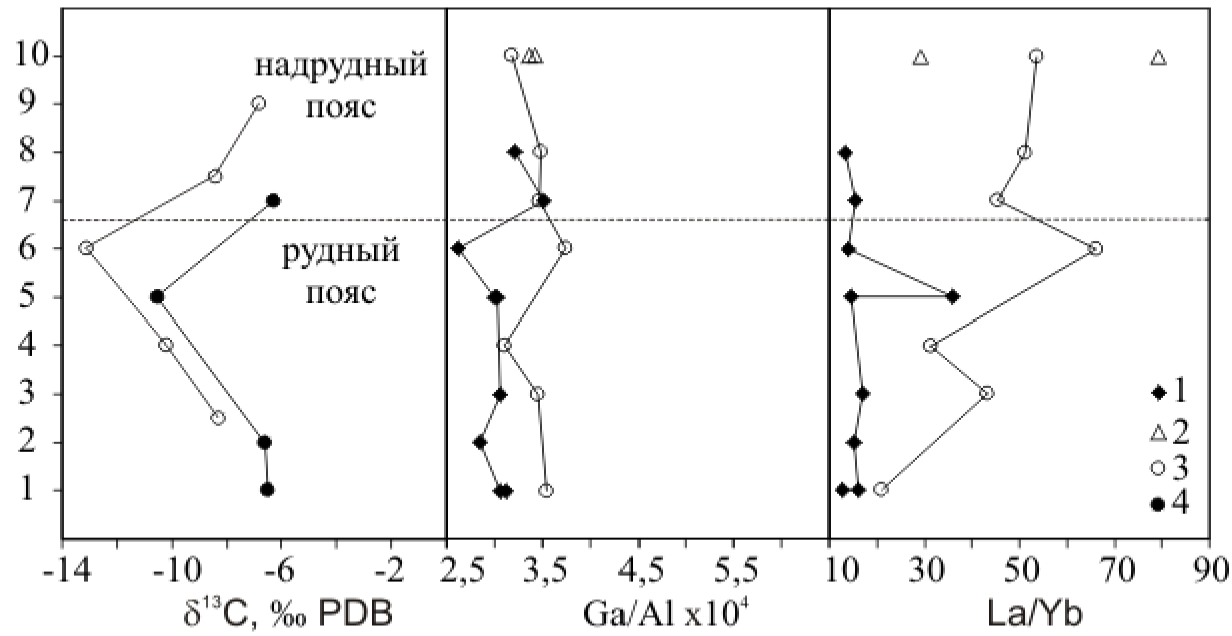


Рис. 6. Изменение состава метасоматитов и вмещающих пород вверх по разрезу жилы 220-221 месторождения Акчатау; 1-гранит с контакта с жилой; грейзены: 2- мусковит-кварцевый, 3-кварцевый; 4- жила выполнения. Данные по изотопному составу углерода предоставлены С.С. Матвеевой.

Этот эффект проявлен в изменении La/Yb отношения (рис. 6), которое систематически выше для зоны кварцевого грейзена по сравнению с гранитами. Кроме этого для кварцевого грейзена отмечается увеличение La/Yb отношения вверх по вертикальному разрезу жилы. Отношение Ga к Al в метасоматитах жилы не испытывает закономерных изменений, как и содержания этих элементов, и в среднем составляет 3, 3,7 и 3,4 для гранитов, зон кварцевого и мусковит-кварцевого грейзенов соответственно.

Таким образом, в жиле 220-221 гидротермальное изменение пород и образование грейзенов сопровождалось выносом большой группы породообразующих и редких элементов (Al, Fe, Be, Rb, Sr, Y, Nb, Sc, Ga), выносом тяжелых РЗЭ и привносом легких РЗЭ. Изотопный состав углерода из флюидных включений в кварце из кварцевого грейзена и жилы выполнения, характеризующий по аналогии с жилой 14 жидкую фазу гидротермального флюида, указывает на наличие процесса кипения с наибольшим эффектом изотопного исчерпания на уровне рудного пояса. Однако облегчение изотопного состава углерода меньше на 10-12‰, чем в жиле 14. В то же время Ga/Al отношение в породах жилы 220-221 не меняется вверх по разрезу жилы, вероятно, это связано недостаточным разделением фаз флюида и существенного привноса галлия относительно алюминия за счет транспорта в газовой фазе не происходило. Вследствие этого Ga/Al отношение оказалось не достаточно чувствительным для выявления зоны конденсации флюида.

Необходимо отметить, что подобное изменение Ga/Al отношения в метасоматических зонах месторождения Акчатау могло быть вызвано различной подвижностью галлия и алюминия при взаимодействии термальных растворов с исходно однородными по химическому составу вмещающими породами и неодинаковым перераспределением этих элементов. Для проверки этой гипотезы в работе был выполнен балансовый расчет, основанный на геологических наблюдениях соотношения метасоматических зон (Коротаев, 1994), а также оценках количества флюида прошедшего через систему (Спасенных и др., 2005). Результаты такой оценки показали, что для образования аномально высоких значений Ga/Al отношения в надрудном поясе жилы 14 в исходных гранитах должно было бы содержаться галлия в 1,6 раза больше, чем это наблюдается для неизмененных пород, что предполагает дополнительный источник этого металла. Исходя из этого, было оценено содержание галлия в конденсатах (~3 г/т), которое согласуется с оценкой растворимости оксида галлия при параметрах рудообразования (~6 г/т) принятой, как максимально возможное.

Сравнение строения рассмотренных объектов указывает на существенные различия масштабов не только гидротермального изменения пород, но и оруденения, которое показывает, что жила 220-221 является практически безрудной в отличие от жилы 14. Учитывая сходные условия образования этих жил, можно заключить, что увеличение Ga/Al отношения в метасоматитах надрудных поясов жильных тел в пределах Акчатауского рудного поля характерно только для жил с богатым вольфрамитовым оруденением, таких как жила 14.

Иультин. Олово-вольфрамовое месторождение Иультин приурочено к экзо- и эндоконтакту купола лейкократовых гранитов и сформировано разнонаправленными сериями кварцевых жил, залегающих в ороговикованных песчано-сланцевых породах (Сущевская и др., 2005). Характерными чертами растворов является низкая минерализация (1-9 мас.% NaCl), содержания фтора около 0.01 моль/кг, высокие концентрации CO_2 и CH_4. Формирование продуктивной ассоциации происходило при 350-270^{o}C. Вследствие значительного уменьшения давления при раскрытии рудовмещающих трещин, флюидное давление снижалось от 5-6 кбар (кристаллизация массива) до 1.0-0.5 кбар (минералообразование в жилах). При этом происходило вскипание растворов, особенно сильно проявленное в центральной части месторождения, характеризующейся наиболее богатыми касситерит-вольфрамитовыми рудами (Ерохин и Сущевская, 1992). Вместе с тем кипение на месторождении было не столь сильным, чтобы существенно изменить соленость растворов. Изотопные данные по составу кислорода и водорода вмещающих пород, а также аргона из берилла показали, что формирование Иультинского месторождения сопровождалось длительным поступлением потока метеорных вод, прошедших через взаимодействие с вмещающими породами (Сущевская и др., 1994, 2008, Сущевская и Токарев, 2003). Смешение магматогенных флюидов и экзогенных растворов является важнейшим фактором рудоотложения на месторождении Иультин (Рыженко и др., 1998; Сущевская и Рыженко, 2002; Сущевская и Бычков, 2010), что является его принципиальным отличием от Акчатау.

Изотопный состав углекислоты флюидных включений по разрезу основной рудной зоны (рис. 7 б) практически не изменяется и близок к составу магматического углерода. Это позволяет утверждать, что при кипении не происходило существенного разделения газовой и жидкой фаз. Кроме того, месторождение Иультин отличается от Акчатау, тем, что для него углекислота не является единственной формой углерода флюидов, в сопоставимых количествах присутствуют углеводороды. Окисление метана могло бы привести к изменению изотопного состава углерода углекислоты, но этот эффект не наблюдается.

Для изучения геохимической зональности на рассматриваемом месторождении было выбрано рудное тело 62/50 расположенное в центральной части штока. Распределение элементов по горизонтальным разрезам вмещающих пород имеет волнообразный характер, и концентрации Al, Fe, Ga, РЗЭ и др. снижаются при приближении к рудному телу и увеличиваются в непосредственной близости к нему. При этом содержания в гранитах Th, U, Nb и Y больше, а Rb, Sr, Sc меньше, чем в песчано-сланцевых породах в 2-5 раз. Распределение РЗЭ в гранитах характеризуются глубоким минимумом содержаний Eu, в отличие от осадочных пород, где этот эффект проявлен в меньшей степени. Кроме этого граниты Иультина не характеризуются большим преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми. В песчано-сланцевых породах концентрации легких РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd) больше, а тяжелых РЗЭ (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) меньше, чем в гранитах в 2-3 раза. Этот эффект так же можно увидеть по изменению величины La/Yb отношения, которое для гранитов составляет 2-4, а для осадочных пород – 10-20. В горизонтальных разрезах пород La/Yb отношение так же меняется и закономерно уменьшается в осадочных породах и увеличивается в гранитах при приближении к рудному телу.

Отношение Ga к Al в породах месторождения Иультин увеличивается при приближении к рудному телу, что соответствует характеру распределения этих элементов, содержания которых так же увеличиваются, однако для галлия этот эффект проявлен в большей степени. Концентрации галлия в мусковитах рудных тел меняются от 100 до 180 ppm (г/т), что находит свое отражение в изменении Ga/Al отношения, которое меняется от 5 до 9 и для рудного тела 62/50 имеет максимум на уровне 5-го и 4-го горизонтов (рис. 7 в), где был отмечен процесс гетерогенизации флюда (Ерохин и Сущевская, 1992).

В целом волнообразное распределение элементов во вмещающих породах соответствует изотопно-кислородной зональности месторождения (Сущевская и др.,2008), и обнаруженные околожильные ореолы отражают результат смешения растворов разного генезиса.

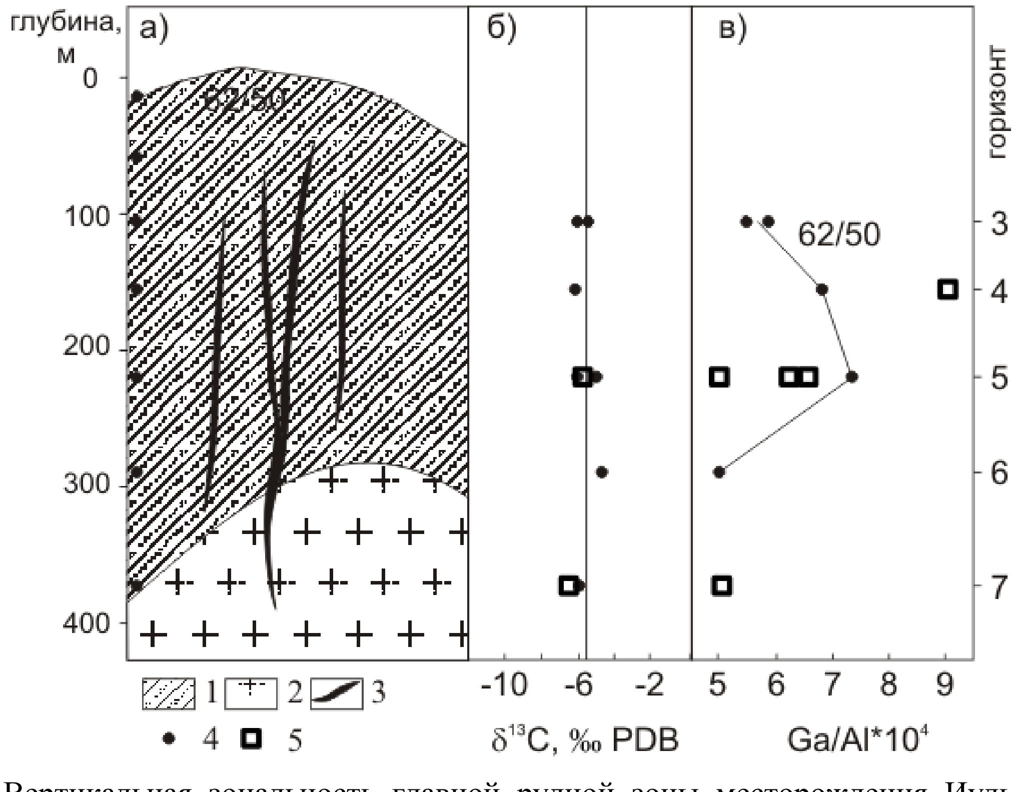


Рис. 7. Вертикальная зональность главной рудной зоны месторождения Иультин. а – схема метасоматической зональности: 1 – роговики; 2 – грейзенизированные граниты; 3 – рудные жилы;. б – изотопный состав углерода углекислоты из флюидных включений в кварце; в – Ga/Al отношение в мусковите из рудных жил: 4 – рудное тело 62/50, 5 – другие рудные тела.

Причины увеличения Ga/Al отношения в мусковитах рудных тел дискуссионны. Совпадение максимума этой величины с зоной гетерогенизации флюида может указывать на взаимосвязь этих явлений. Однако предполагать увеличение Ga/Al отношения за счет переноса галлия в газовой фазе и отсутствие этого эффекта для алюминия не представляется логичным, так как по данным изотопного состава углерода углекислоты из флюидных включений пространственного разделения фаз выявлено не было, и этот процесс не мог привести к разделению Ga и Al. Кипение гидротермального флюида приводило к изменению свойств рудообразующего раствора и снижению значений pH с 5 до 4 (Сущевская и Бычков, 2010). Для проверки этого предположения в работе был выполнен расчет, который позволил оценить изменение Ga/Al отношения в растворе при росте кристаллов мусковита в зависимости от pH. Результаты такого расчета показали, что увеличение Ga/Al отношения в мусковитах из рудных тел месторождения Иультин может быть объяснено зависимостью коэффициента распределения минерал-флюид от кислотности раствора.

Результаты сопоставления месторождений, различающихся по специфике рудообразования, показали, что совместное использование данных по изотопному составу углерода углекислоты флюида и Ga/Al отношения в метасоматитах позволяет установить особенности двухфазной фильтрации флюидов. Для жилы 14 месторождения Акчатау выявлены интенсивное разделение газа и жидкости и зона конденсации, в жиле 220-221 разделение фаз оказалось недостаточным для образования зон сравнительно обогащенных галлием относительно алюминия. На примере месторождения Иультин, где пространственное разделение газа и жидкости отсутствует, показаны существенные ограничения применения Ga/Al отношения в качестве критерия конденсации флюида.

Кроме того, в качестве примера совместного применения этих критериев для выявления зон конденсации флюида рассмотрено W месторождение Спокойнинское (тип минерализованных куполов), Для этого месторождения характерно увеличение Ga/Al отношения и эффект изотопного исчерпания углекислоты флюида в апикальных частях гранитного массива (Бычков и др., 2012). Для этого месторождения проявлен процесс гетерогенизации водно-углекислотного флюида. Использование предложенных критериев может быть использовано при построении термодинамических моделей рудообразования.

Распределение галлия между жидкостью и газом на примере современных гидротермальных систем

Еще одним важным и интересным аспектом геохимии галлия в гидротермальном процессе является его распределение между газовой и жидкой фазами гетерогенного флюида. В отличие от выше рассмотренных объектов изучение современных термальных источников позволяет определять соотношение между газом и жидкостью многих химических элементов напрямую при раздельном опробовании конденсатов спонтанных газов и вод источников. При этом отношение концентраций определяемых элементов в

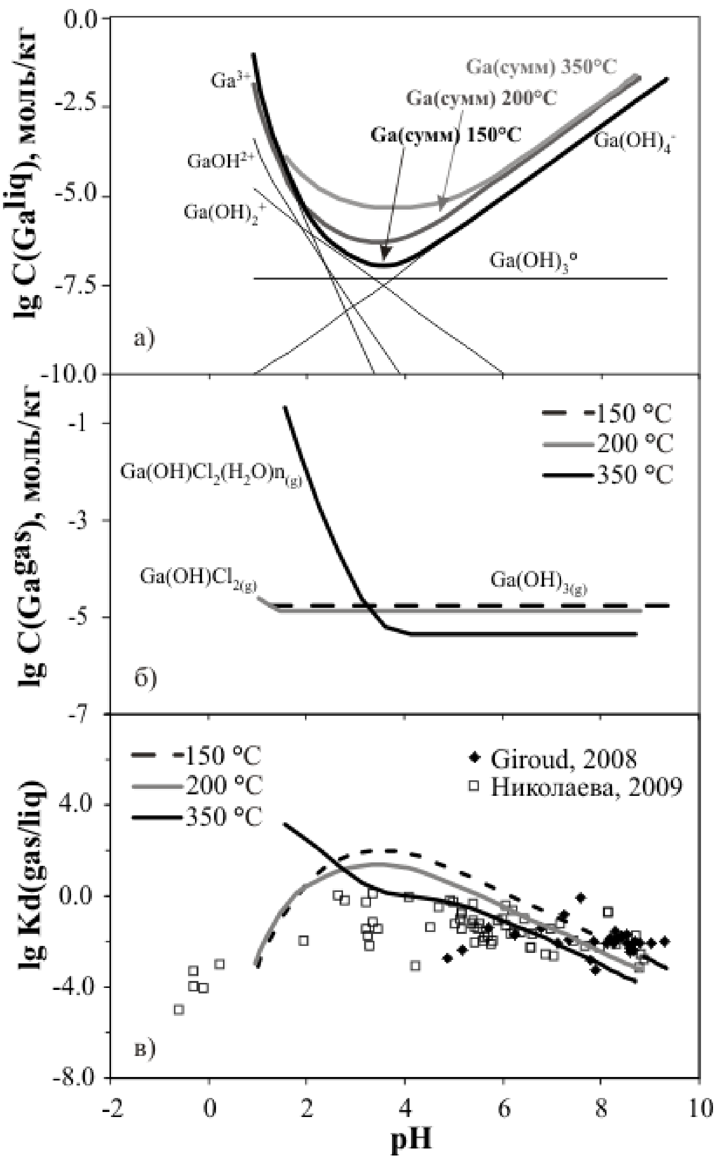


Рис. 8. Распределение галлия между жидкостью и газом. Растворимости α-GaOOH при t<300 °C, а β-Ga_2O_3 при t>300 °C, а – в растворе, б- в газе; в – коэффициент распределения.

конденсате к аналогичным в термальных водах отвечает значению коэффициента разделения. Эту величину так же можно рассчитать, зная термодинамические свойства преобладающих частиц элемента в газовой и жидкой фазах при параметрах природной системы. Подобные расчеты были проведены в настоящей работе для галлия через растворимость твердых фаз этого элемента при 150, 200 и 350 ºС, давлениях насыщенного пара воды и широком диапазоне летучести хлористого водорода, контролирующей pH сосуществующего с газовой фазой водного раствора. При этом выбор твердой фазы не будет оказывать влияния на значения коэффициента распределения. Результаты расчетов показаны на рисунке 8. Как видно из рисунка 8 а, б концентрации галлия в растворе проходят через минимум в около-нейтральной области значений pH и возрастает с температурой. В то же время концентрации галлия в газе снижаются с увеличением pH сосуществующего раствора до pH=4 (при lg f(HCl)>-2), при более щелочных значениях pH содержания галлия не зависят от кислотности раствора (летучести HCl). Эти два тренда растворимости в газе и растворе находят отражение в изменении коэффициента распределения (рис 28 в), который демонстрирует максимум при pH~4. Увеличение температуры вызывает перераспределение галлия в жидкую фазу, так при 150 и 200 °C Ga переносится преимущественно в газовой фазе, в то время как при 350 °C и около-нейтральных и щелочных значениях pH галлий перераспределяется в жидкую фазу. Аномальное возрастание значений коэффициента распределения галлия при 350 °C и в кислой области pH связано с образованием в газовой фазе гидратированных форм переноса этого элемента - $GaOHCl_2 \cdot H_2O_n$.

Рассчитанные коэффициенты распределения галлия можно сравнить с таковыми для природных термальных источников и фумарол Исландии (Giroud, 2008) и Камчатского полуострова (Николаева, 2009), определенных из концентраций этого элемента в газовой и жидкой фазах. Как видно на рисунке 28 в, природные данные неплохо согласуются с рассчитанными кривыми. Камчатские термальные источники, опробованные при температурах 90 - 100 ºС, приблизительно соотносятся с предсказаниями при 200 - 350 °С. Данные для Исландских термальных полей были опробованы при 190 - 350 ºС и также соответствуют расчетам при 200-350 °С. Немного завышенные температурные оценки для Камчатских источников могут объясняться неравновесностью отобранной газовой фазы с поверхностными водами источников. Вероятно, спонтанные газы поднимающиеся из глубины находятся в равновесии с раствором при более высокой температуры, этот же вывод, установленный по другим геохимическим индикаторам отмечается и в оригинальном исследовании Николаевой (2009).

Таким образом, проведенные расчеты показывают хорошую сходимость с природными данными и, следовательно, могут предсказывать закономерности распределения галлия в гидротермальном процессе.

Заключение

1. Проведены опыты по растворимости оксидов галлия и алюминия в газовой фазе в системе $Ga_2O_3(Al_2O_3)$-HCl-H_2O. Впервые установлено, что галлий переносится в газопаровой фазе в условиях, характерных для гидротермального процесса. Растворимость оксида алюминия при тех же параметрах, по меньшей мере, на 3 порядка ниже растворимости оксида галлия. Экспериментальные данные показывают возможность разделения этих элементов в природных процессах.

2. Определены формы переноса галлия в газопаровой фазе в системе Ga_2O_3-HCl-H_2O при температурах 200-400ºС в интервале давления до 257 бар. При низкой летучести HCl в газовой фазе преобладает $Ga(OH)_{3(g)}$, при высокой – $GaOHCl_{2(g)}$. При увеличении давления воды при 350-400ºС наблюдается непропорциональное возрастание растворимости оксида галлия, которое объясняется процессом гидратации с образованием кластеров $GaOHCl_2*(H_2O)n$, где n=1-7.

3. Выявлено увеличение Ga/Al отношения в метасоматитах надрудного пояса месторождения Акчатау. Экспериментальные данные позволяют объяснить наблюдаемые закономерности переносом галлия в газе при кипении и интенсивном разделении фаз при формировании рудных жил. Отношение Ga/Al в кварц-мусковитовом грейзене может

быть использовано в качестве критерия богатого вольфрамитового оруденения и выявления зон конденсации.

Список работ по теме диссертации

1. **Некрасов С.Ю.**, Бычков А.Ю. Экспериментальное исследование переноса галлия и алюминия в газопаровой фазе при 200 °C// Геохимия. 2011. №1, с. 96-100.

2. Бычков А.Ю., Матвеева С.С., Сущевская, Т.М., **Некрасов С.Ю.**, Игнатьев А.В. Изотопно-геохимические критерии динамики режима фильтрации гетерогенных флюидов при формировании месторождений грейзеновой формации// Геохимия. 2012. № 11, с. 1058–1063.

3. **S.Yu. Nekrasov**, Art.A. Migdisov, A.E. Williams-Jones and A.Yu. Bychkov. An experimental study of the solubility of Gallium(III) oxide in HCl-bearing water vapour // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2012 (Submited)

4. **Некрасов С.Ю.**, Бычков А.Ю. Первые результаты экспериментального исследования переноса галлия в газовой фазе в системе Ga_2O_3-H_2O-HCl при 200^oC.// Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, тезисы докладов, Москва, 2007, с.61-62.

5. **Некрасов С.Ю.**, Бычков А.Ю. Экспериментальное исследование растворимости оксида галлия в газовой фазе в системе HCl - H_2O.// Вестник Отделения Наук о Земле РАН, электронный научно-информационный журнал, 2008, № 1.

6. **S.Yu. Nekrasov**, A.Yu. Bychkov. The experimental investigation of gallium oxide solubility in gas phase and geological applications // Experimetal Mineralogy Petrology Geochemistry XIII. Abstracts (CD). Toulouse, 2010.

7. **Некрасов С.Ю.**, Николаева И.Ю. Экспериментальное исследование переноса галлия и алюминия в газовой фазе и природные данные // Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии. Материалы XXI молодежной научной конференции, посвященной памяти К.О. Кратца, Санкт-Петербург, 2010г. т.1, с.57.

8. **S.Yu. Nekrasov**, A.Yu. Bychkov, S.S. Matveeva. The behavior of gallium in greisens: experimental and natural data // 1st Russian-Swiss seminar “Methods for modeling of geochemical processes: algorithms, data prediction, experimental validation, and relevant application”, IGEM RAS, 2011.

9. Бычков А.Ю. Матвеева С.С. Сущевская Т.М., **Некрасов С.Ю.**, Игнатьев А.В. Изотопно-геохимические критерии динамики режима фильтрации гетерогенных флюидов при формировании месторождений грейзеновой формации.// XIX Симпозиум по геохимии изотопов. Материалы докладов. М.: Акварель, 2010, 46-49 с.

10. A.Yu. Bychkov, S.S. Matveeva, **S.Yu. Nekrasov**.The solubility of gallium oxide in vapor and two-phase fluid filtration in hydrothermal systems.// Geophysical Research Abstracts. Vol. 12, EGU2010-14235, 2010

11. **Некрасов С.Ю.**, Бычков А.Ю. Экспериментальное исследование растворимости оксида галлия в газовой фазе в системе HCl-H_2O.// Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, тезисы докладов, Москва, 2008, с. 54.

12. A.Yu. Bychkov, S.S. Matveeva, **S.Yu. Nekrasov**, I. Yu. Nikolaeva. Gallium oxide solubility in vapor and indicators of heterogeneous fluid filtration // Goldschmidt Conference Abstracts, Mineral Mag, 2011, 75 (3) p. 607.

13. **Некрасов С.Ю.**, Бычков А.Ю. Особенности поведения галлия в процессе рудообразования месторождений грейзеновой формации // 6-ой международный симпозиум “Минеральное Разнообразие - исследование и сохранение”, мат. конф., София, 2011.